

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-67446

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和60年(1985)4月17日
C 07 C 69/675		6556-4H	
67/10			
C 08 G 63/08		6537-4J	
// B 01 J 27/02		7059-4G	
31/02	1 0 2	7059-4G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 カプロラクトンポリエステル不飽和単量体の製造方法

⑭ 特 願 昭58-175194

⑮ 出 願 昭58(1983)9月24日

⑯ 発 明 者	児 島 史 郎	名古屋港区船見町1丁目1番地	東亜合成化学工業株式 会社研究所内
⑰ 発 明 者	加 藤 博 之	名古屋港区船見町1丁目1番地	東亜合成化学工業株式 会社研究所内
⑱ 発 明 者	三 木 利 郎	東京都港区西新橋1丁目14番1号	東亜合成化学工業株式 会社内
⑲ 出 願 人	東亜合成化学工業株式 会社	東京都港区西新橋1丁目14番1号	

明 細 書

1. 発明の名称

カプロラクトンポリエステル不飽和単量体の
製造方法

2. 特許請求の範囲

1 カルボキシル基を有するラジカル重合性不
飽和単量体と ϵ -カプロラクトンを、酸性触媒
の存在下で反応させることを特徴とするカプロ
ラクトンポリエステル不飽和単量体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はカプロラクトンポリエステル不飽和単
量体の製造方法に関するものである。

従来、カルボキシル基を有するラジカル重合性
不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、
イタコン酸、マレイン酸、 β -メタクリロイルオ
キシエチルコハク酸、 β -メタクリロイルオキシ
エチルマレイン酸、 β -メタクリロイルオキシエ
チルフタル酸、 β -アクリロイルオキシエチルコ
ハク酸、 β -アクリロイルオキシエチルマレイン
酸、 β -アクリロイルオキシエチルフタル酸など

が知られている。これらカルボキシル基を有する
ラジカル重合性不飽和単量体は、熱硬化性塗料、
接着剤、紙加工用ポリマーの改質剤、架橋剤、
繊維処理剤などの原料又は中間体として極めて広
範囲の用途に用いられているが、各々の用途に最
も適したカルボキシル基を有するラジカル重合性
単量体の種類を慎重に選択する必要がある。

一般に末端にカルボキシル基を有するポリエス
テル不飽和単量体を合成する方法としては、 ω -
ヒドロキシカルボン酸とカルボキシル基を有する
ラジカル重合性不飽和単量体を反応させる方法、
 α , ω -ポリエステルジカルボン酸とヒドロキ
シル基を有するラジカル重合性不飽和単量体を反
応させる方法、酸無水物、カルボキシル基を有す
るラジカル重合性不飽和単量体及びエポキシ化
物を反応させる方法などが知られている。しかし、
これらの方法によると、ラジカル重合性官能基が
全くないもの、又は、2個入ったものなどが副生
成物として多量に生じる欠点を有している。又、
別の方法としてカルボキシル基を有するラジカル

重合性不飽和単量体の金属塩例えばアクリル酸ナトリウムと ω -ハログノカルボン酸例えば ϵ -クロルカプロン酸を反応させる方法もあるが、この方法は原料となる ω -ハログノカルボン酸の製造工程が多く、またラジカル重合性官能基を2個以上導入するには複数の工程を必要とし、さらに副生するハロゲン化金属塩との分離工程も必要となり、工業的製造方法に至っていないのが現状である。

本発明者らは従来のこれらの欠点に鑑み鋭意研究した結果、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と ϵ -カプロラクトンとを酸性触媒の存在下で反応させることにより、カプロラクトンポリエステル不飽和単量体が得られることを見出し本発明を完成するに至つたものである。

本発明によれば、原料として用いるカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体をもつラジカル重合性官能基の数と同一のラジカル重合性官能基を有するカプロラクトンポリエステル不飽和単量体を製造することができ、特にカルボキ

シル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸を用いた場合には、ラジカル重合性官能基を全く含まない化合物や2個以上含む化合物を生成させることなく、ラジカル重合性官能基を必ず1個含むカプロラクトンポリエステル不飽和単量体を製造することができる。得られたカプロラクトンポリエステル不飽和単量体は、反応性に富むカルボキシル基を片末端に有し、さらに、このカルボキシル基から遠く離れたところにラジカル重合性不飽和基があるという特長をもっている。

本発明で使用するカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、アクリル酸、 β -アクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -アクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -アクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸、 β -メタクリロイルオキシエチルコハク酸、 β -メタクリロイルオキシエチルフタル酸、 β -メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル

(アルキル基の炭素数1~12)などが挙げられるが、これらのうちアクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。カルボキシル基を有する~~ラジカル重合性不飽和単量体~~に対する ϵ -カプロラクトンの使用量は、目的物の分子量に応じて決まる量であり、また特に触媒量、溶媒の種類、溶媒量によつて影響を受けるが、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体100重量部(以下単に部と称する)に対して50~2000部が好ましい。

本発明で使用する酸性触媒としては、塩化アルミニウム、塩化第二スズなどのルイス酸及び硫酸、P-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂などのブレンステッド酸が挙げられるが、反応液に溶解する触媒がよく、硫酸、P-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸が好ましい。酸性触媒の使用量はカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体100部に対して0.1~50部が好ましく、1~20部がさらに好ましいが、スルホン酸型イオ

ン交換樹脂を用いる場合には硫酸、P-トルエンスルホン酸等には比多量必要とする。

本発明において使用する溶媒としては、酸性触媒、 ϵ -カプロラクトン及びカルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と反応しないものであり、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。また無溶媒でも製造することができる。

本発明のカプロラクトンポリエステル不飽和単量体の製造方法を具体的に述べると、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体100部に対し酸性触媒0.1~50部及び必要に応じて重合防止剤として例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、BHTなどを0.01~0.5部加え、反応温度40~150℃で好ましくは60~130℃で ϵ -カプロラクトンを一括又は連続的に加えて反応させる。溶媒の量としては反応液中0~95重量%の濃度で使用できる。カプロラクトンポリエステル不飽和単量体を含む反応液から中和、吸着等の処理により酸性触媒を除

特開昭60- 67446(4)

実施例 3

カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としてメタクリル酸 172 部使用した以外は実施例 1 と同様にしてカプロラクトンポリエステルアクリレートを製造した。得られた反応液をガスクロ分析したところ ϵ -カプロラクトンの転化率は 99.2% であった。

さらに実施例 1 と同様に分製したところカプロラクトンポリエステルメタクリレート 95 部を得た。得られたカプロラクトンポリエステルアクリレートについて実施例 1 と同様の分析を行なった。その結果は次のとおりである。

酸価分析値 ; 2.94 当量/g
二重結合分析値 ; 2.88 当量/g
GPC によるポリスチレン換算数平均分子量 ; 544

4. 図面の簡単な説明

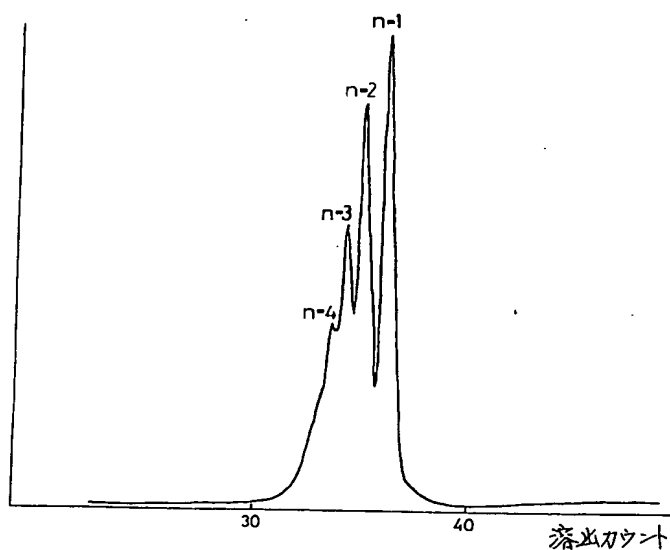
第 1 図は実施例 1 において得られたカプロラクトンポリエステルアクリレートのゲルパーミエーション (GPC) 分析のチャートであり、第 2 図

は同じく実施例 1 において得られたカプロラクトンポリエステルアクリレートの NMR 分析のチャートである。

特許出願人

東亜合成化学工業株式会社

第 1 図



第2図

